



TITLE:

Area-selective electroless deposition of gold nanostructures on silicon(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Itasaka, Hiroki

CITATION:

Itasaka, Hiroki. Area-selective electroless deposition of gold nanostructures on silicon. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19724>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-03-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	板坂 浩樹
論文題目	Area-selective electroless deposition of gold nanostructures on silicon (シリコン表面での局所選択的無電解金ナノ構造成長)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、シリコン(Si)基板表面における金(Au)ナノ構造の局所選択的無電解成長を利用した金属ナノ構造制御手法に関して、そのメカニズムの解明、および同手法を利用したデバイスの開発についての結果をまとめたものであり、次の五章からなっている。</p> <p>第1章では、結晶およびアモルファス Si の表面酸化状態がそれらの表面に成長する Au 核数に及ぼす影響を調べることで、Au ナノ構造の無電解成長における電子供給源を解明している。X線光電子分光分析による結晶 Si の破断面とスパッタにより作製したアモルファス Si 薄膜の表面酸化状態の評価、および走査電子顕微鏡観察を用いた各 Si 表面に成長する Au 核数の評価から、Si の酸化により成長する Au 核数が減少することを明らかにしている。また、結晶 Si 表面ではアモルファス Si 表面に比べて成長する Au 核数が少なく、酸化による核数の減少も顕著であることから、同手法における無電解 Au ナノ構造成長ではアモルファス Si に多く含まれる Si の結合欠陥が電子供給源であることを明らかにしている。さらには、先行研究において同手法に必要であると考えられていたチオール化合物を用いず塩化金(III)酸水溶液のみで Au ナノ構造成長が可能であることを明らかにしている。</p> <p>第2章では、種々の溶媒を Au ナノ構造の無電解成長に用いることで、同手法の反応系における溶媒分子の役割と Si の結合欠陥から溶液中の Au イオンへの電子供給メカニズムを解明している。水とアルコールを用いた溶液ではいずれも Au ナノ構造の成長が見られたのに対し、ジメチルスルホキシドを用いた溶液では成長が見られなかったことから同手法における Au ナノ構造成長には水酸基を持つ溶媒が必須であることを明らかにしている。この結果から、同手法における Au の核生成過程では、溶媒の水酸基と Si の結合欠陥の反応を介して溶液中の Au イオンに電子が供給されるというメカニズムを提案している。飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた Au ナノ構造成長後の Si 表面分析により期待される Si の化学結合状態を確認することで、上記の核生成メカニズムを実証している。</p> <p>第3章では、局所領域に成長した Au ナノ構造の析出量を定量評価することにより、無電解 Au ナノ構造成長の成長過程における Au イオンへの電子供給メカニズムを議論している。局所領域に成長した Au ナノ構造の断面を集束イオンビームで切り出し、その厚さを測定することで Au ナノ構造析出量の定量評価を行っている。反応時間の異なる Au ナノ構造析出量の比較から、溶液中での Au ナノ構造成長がおおよそ2日間持続し、さらに、数十秒の反応時間で Si ダングリングボンドによる電子供給から予想される析出量をはるかに超える Au ナノ構造が成長することを明らかにしている。この結果から、成長過程においては核生成により形成された Si-Au 界面を通して Si 中に存在する電子が Si よりフェルミ準位の低い Au へ移動し、Au 表面で溶液中の Au イオンへ供給されるという成長メカニズムを提案している。また、この同手法における Au ナノ構造</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	板坂 浩樹
<p>成長を 2 段階に分割することにより、上記の成長メカニズムを実証している。</p> <p>第 4 章では、同手法を炭化ケイ素(SiC)基板へ応用し、同手法の Si 以外の半導体基板への応用展開の可能性、および第 3 章で提案された無電解 Au ナノ構造成長の成長過程におけるメカニズムを検証している。SiC 基板に対して Si 基板と同様の方法で Au ナノ構造の局所選択的無電解成長が行えることを明らかにし、同手法の他の半導体基板への応用が可能であることを実証している。SiC と Si のフェルミ準位と、各表面での Au ナノ構造析出量の比較から、Au ナノ構造の成長過程においては基板と溶液のフェルミ準位の差が反応の駆動力であることを明らかにしている。</p> <p>第 5 章では、局所選択的無電解 Au ナノ構造成長を Si 製の原子間力顕微鏡(AFM)探針へ応用し、作製した探針がナノラマン分光へ応用可能であることを実証している。同手法により Si 製の AFM 探針先端に選択的に Au ナノ構造を成長させることによりチップ増強ラマン分光(TERS)に用いる探針を開発している。塩化金(III)酸水溶液中に特定の塩を加えることで針状の Au ナノ構造が成長することを明らかにし、FDTD 法によるシミュレーションから、可視光照射によりそのような針状構造先端近傍の数十 nm の領域に局在表面プラズモン共鳴に起因する電場の増強が生じることを示している。このような Au ナノ構造を先端に持つ AFM 探針を用いて TERS 測定を行い、単一のカーボンナノチューブから増強されたラマンシグナルが得られることを確認している。</p> <p>以上より、本研究は Si 基板表面での局所選択的無電解 Au ナノ構造成長メカニズム解明及び反応条件による Au ナノ構造の形状制御、並びに半導体表面での金属の無電解成長の基礎的知見を与えたという点において学術的意義があるばかりでなく、同無電解手法を利用した AFM 探針先端への Au ナノ構造成長により新規なナノラマン分光探針作製手法を提案した点で工学的意義も大変大きいと考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は新規無電解手法によるシリコン(Si)基板局所表面での金(Au)ナノ構造の無電解成長に関して、その成長機構の解明を行ったものであり、さらに同手法を利用した応用展開の可能性についても述べている。本研究で得られた結果は次の通りである。

(1)集束イオンビームやフェムト秒レーザーを Si 基板に照射し、それに引き続いて塩化金(III)酸水溶液に浸漬することで、照射加工部表面に選択的に Au ナノ構造を直接成長させることに成功している。また、溶液の濃度や溶媒、基板の溶液への浸漬時間を変えることで、様々な大きさ・形状のナノ構造が得られることを明らかにしている。

(2)反応前後の Si 基板表面の XPS 測定と TOF-SIMS 測定及び SEM 画像解析による成した Au ナノ構造析出量の定量評価から、照射加工部から溶液中の Au イオンへの電子供給が Au ナノ構造成長の要因であることを突き止め、核生成過程と成長過程において下記のように電子供給機構が異なることを明らかにしている。即ち核生成過程では照射加工による Si のアモルファス化に伴って生じた Si の結合欠陥から Au イオンに電子が供給されるが、成長過程では核生成によって形成された Si-Au 界面を介して Si 中の電子が Au へ移動し、Au 表面で溶液中の Au イオンに供給されると結論づけた。また、これらの知見に基づいて、同手法により炭化ケイ素基板局所表面へ Au ナノ構造を成長できることも明らかにしている。

(3)同無電解成長手法を用いて、Si 製の AFM 探針の先端に選択的に Au ナノ構造を成長させることによりナノラマン分光用探針の作製に成功している。また、塩化金(III)酸水溶液へ特定の塩を加えることによって、より高感度・高空間分解能が期待できる鋭い針状の Au ナノ構造が得られることを明らかにしている。FDTD 法を用いたシミュレーションから可視域の光照射により同探針先端数十 nm の領域で電場の増強が生じることを示し、実際に同探針を可視域でのラマン分光に用いることにより単一のカーボンナノチューブからのラマンシグナルを得ることに成功している。

以上より、本論文は Si 基板での局所選択的無電解 Au ナノ構造成長のメカニズム、および同無電解成長をナノラマン分光用探針の開発に利用した研究に関する知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 2 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。